

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-178805

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

A61L 9/01
C08J 5/04
C08K 5/16
C08L 61/06
E04B 1/80
E04B 1/92
// B01J 20/22

(21)Application number : 11-370212

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 27.12.1999

(72)Inventor : NAKAGAWA SHIGERU
SAEKI NAOHIKO
SHIMAZAKI MASATOSHI

(54) INORGANIC-FIBER MADE HEAT INSULATION MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic-fiber made heat insulating material which radiates less formaldehyde and has the same water resistance as the conventional heat insulation material has and a method of manufacturing the material.

SOLUTION: The inorganic-fiber made heat insulation material is obtained in such a way that, after felt prepared by adding a binder containing a formaldehyde-based thermosetting resin as a main ingredient to inorganic fibers and forming the fibers in a mat-like shape is hardened by heating, a formaldehyde scavenger which is a material that can set the formaldehyde through a reaction is added to the hardened felt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The heat insulator made from an inorganic fiber characterized by having reacted with formaldehyde and adding the formaldehyde scavenger which is the fixable matter in the heat insulator made from an inorganic fiber which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was fabricated in the shape of a mat.

[Claim 2] The heat insulator made from an inorganic fiber characterized by adding said formaldehyde scavenger to said formaldehyde system thermosetting resin 3 % of the weight to 50% of the weight.

[Claim 3] The heat insulator made from an inorganic fiber according to claim 1 or 2 characterized by said formaldehyde scavenger consisting of at least one kind of the derivative of the compound containing a hydrazide compound, the amino group, or an imino group, or a urea.

[Claim 4] The heat insulator made from an inorganic fiber according to claim 1 or 2 with which said formaldehyde scavenger is characterized by consisting of at least one kind of an ethylene urea, adipic-acid dihydrazide, 1, 3-dimethyl urea, Succin imide, or a phthalimide.

[Claim 5] The manufacture approach of the heat insulator made from an inorganic fiber characterized by adding with formaldehyde the formaldehyde scavenger which is the fixable matter [after carrying out heat hardening of the felt which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was made into the shape of a mat].

[Claim 6] The manufacture approach of the heat insulator made from an inorganic fiber according to claim 5 characterized by using at least one kind of the derivative of the compound containing a hydrazide compound, the amino group, or an imino group, or a urea as said formaldehyde scavenger.

[Claim 7] The manufacture approach of the heat insulator made from an inorganic fiber according to claim 5 characterized by using at least one kind of an ethylene urea, adipic-acid dihydrazide, an acetamide, 1, 3-dimethyl urea, Succin imide, or a phthalimide as said formaldehyde scavenger.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention more specifically relates to the heat insulator made from an inorganic fiber with low stripping and its manufacture approach of formaldehyde about the heat insulator made from an inorganic fiber, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The heat insulator made from an inorganic fiber which consists of high glass wool, high rock wool, etc. of heat insulation and a heat insulation effect as heat insulating material, such as a heat insulator of a building and works piping, is used broadly. And the method of manufacturing the heat insulator made from an inorganic fiber, using formaldehyde system thermosetting resin, such as phenol resin, as a binder for carrying out the fabricating operation of the heat insulator made from an inorganic fiber is common. Such phenol resin is obtained as three-dimension reticulated resin of insoluble and infusible nature by making a phenol and formaldehyde react under alkali, and usually heating and stiffening this. However, generally, since formaldehyde is needed for an excess in an early manufacture phase, unreacted formaldehyde remains after resin hardening, and also formaldehyde may arise in the condensation reaction under hardening. Moreover, since formaldehyde arose by hydrolysis by moisture etc. also after hardening termination, these formaldehyde was emitted from the heat insulator front face, and there was a problem of worsening a living environment and work environment as a formalin-like odor.

[0003] Therefore, although the heat insulator made from an inorganic fiber which adds the resin compounded without using formaldehyde is also proposed, even if there are few the numbers and it is, there is nothing that satisfies a price and a property. For example, although the approach of adding room-temperature-setting nature resin, such as furan resin and urethane resin, to an inorganic fiber system heat insulator is indicated by JP,6-136141,A, if the catalyst for hardening generally is not used, sufficient hardenability ability is hard to be obtained in many cases, and a price is also more expensive than phenol resin. Moreover, when using thermoplastics, such as acrylic resin and polyvinyl alcohol, there is an inclination for the reinforcement of the heat insulator made from an inorganic fiber obtained and a water resisting property to lack in practicability low.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is accomplished in view of said trouble, and the object has little stripping of formaldehyde, and it is offering the heat insulator made from an inorganic fiber which maintained the water resisting property conventionally like elegance, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out wholeheartedly that stripping of the formaldehyde from the heat insulator made from an inorganic fiber was controlled to the heat insulator made from an inorganic fiber which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was fabricated in the shape of a mat, and the water resisting property of the heat insulator made from an inorganic fiber could be maintained by adding a formaldehyde scavenger to it as a result of examination. That is, the engineering construction and the operation effectiveness of this invention are as follows.

[0006] The heat insulator made from an inorganic fiber concerning this invention is characterized by having reacted with formaldehyde and adding the formaldehyde scavenger which is the fixable matter in the heat insulator made from an inorganic fiber which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was fabricated in the shape of a mat. Therefore, stripping of formaldehyde can consider as few heat insulators made from an inorganic fiber, maintaining a water resisting property, since the formaldehyde in formaldehyde system thermosetting resin is caught by the formaldehyde scavenger, while the water resisting property of the heat insulator made from an inorganic fiber is

maintained on a par with the former by having used formaldehyde system thermosetting resin for the binder, and having fabricated it. [as well as the conventional common heat insulator made from an inorganic fiber]

[0007] Moreover, the manufacture approach of the heat insulator made from an inorganic fiber concerning this invention is characterized by adding with formaldehyde the formaldehyde scavenger which is the fixable matter [after carrying out heat hardening of the felt which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was made into the shape of a mat]. Therefore, not requiring special equipment or a special process but suppressing lifting of a manufacturing cost as much as possible, in order for what is necessary just to be to produce the heat insulator made from an inorganic fiber by the same approach as usual, and to add a formaldehyde scavenger by simple approaches, such as spreading, to this, a water resisting property is maintained and the heat insulator made from an inorganic fiber with little stripping of formaldehyde is obtained.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Although the gestalt of operation concerning this invention is shown below, this invention is not limited to the gestalt of the following operations, and can be suitably changed within limits by which it is characterized [of said this invention].

[0009] The heat insulator made from an inorganic fiber concerning this invention is obtained by adding with formaldehyde the formaldehyde scavenger which is the fixable matter [after carrying out heat hardening of the felt which added the binder which uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component to the inorganic fiber, and was made into the shape of a mat]. The addition approach to the heat insulator made from an inorganic fiber of a formaldehyde scavenger can use well-known technique, such as the approach of spraying a water solution, the approach of spraying powder as aerosol, an impregnation method, and a coating method, for arbitration. Thereby, since it is thought that a formaldehyde scavenger exists in high-density at the surface section of the heat insulator made from an inorganic fiber and the formaldehyde of internal formaldehyde system thermosetting resin is efficiently caught by the formaldehyde scavenger, stripping of the formaldehyde from the heat insulator made from an inorganic fiber can be lessened extremely.

[0010] As an inorganic fiber, glass wool, rock wool, etc. can be mentioned suitably. However, an inorganic fiber cannot be chosen as arbitration according to an application, and is not limited especially.

[0011] A binder uses formaldehyde system thermosetting resin as a principal component. As an example of formaldehyde system thermosetting resin, the phenol resin which is most excellent in a water resisting property in affiliated resin can be mentioned suitably. Phenol resin is obtained by at least one kind of phenols, such as a phenol, resorcinol, cresol, and a xylene, and at least one kind of aldehydes, such as formaldehyde, of condensation according to a well-known synthetic approach. Moreover, phenol resin may denaturalize with a urea etc.

[0012] Moreover, a binder can contain additives, such as *****, a flame retarder, an insecticide, and antiseptics, if needed.

[0013] Although a formaldehyde scavenger reacts with formaldehyde, and it will not be limited especially if it is the fixable matter, it can mention suitably the compound containing a hydrazide radical, the amino group, or an imino group, and the derivative of a urea.

[0014] As a compound containing a hydrazide radical, the mono-hydrazide compound which has one hydrazide radical, the dihydrazide compound which has two hydrazide radicals, the multiple-valued hydrazide compound which has three or more hydrazide radicals can be mentioned.

[0015] A mono-hydrazide compound is a compound expressed with $RCONHNH_2$, and aryl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and t-butyl, or a phenyl group, a biphenyl radical, and a naphthyl group, can be mentioned as R, for example. Moreover, what may be permuted by a hydroxyl group or the halogen atom, and has alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group, as a substituent in an aryl group is available for the hydrogen atom of these alkyl groups and an aryl group. As an example of such a mono-hydrazide compound, HORUMU hydrazide, the aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, lauric-acid hydrazide, stearin acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, benzoic-acid hydrazide, para-hydroxybenzoic-acid hydrazide, naphthoic-acid hydrazide, etc. can be mentioned.

[0016] A dihydrazide compound is a compound expressed with $H_2NHN-X-NHNH_2$ (X shows $-CO-$ or $-CO-Y-CO-$), and what was made into the divalent radical can be suitably mentioned by replacing with a joint hand the hydrogen atom of the radical shown by the above mentioned R as Y. That is, as an example of Y, arylene radicals, such as alkylene groups, such as a methylene group, ethylene, and a trimethylene radical, or a phenylene group, a biphenylene radical, and a naphthylene radical, can be mentioned. Moreover, what may be permuted by a hydroxyl group or the halogen atom, and has alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group, as a substituent in an arylene radical is available for the hydrogen atom of these

alkylene groups and an arylene radical. As an example of such a dihydrazide compound, oxalic acid dihydrazide, malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, maleic acid dihydrazide, fumaric acid dihydrazide, diglycolic acid dihydrazide, tartaric acid dihydrazide, malic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, terephthalic acid dihydrazide, etc. can be mentioned.

[0017] Moreover, as a multiple-valued hydrazide compound, tetra-hydrazides, such as TORIHIDORAJIDO compounds, such as trihydrazide citrate, pyromellitic acid TORIHIDORAJIDO, 1 and 2, 4-benzene TORIHIDORAJIDO, NITORIRO acetic acid TORIHIDORAJIDO, and cyclohexane trihydrazid tricarboxylate, ethylenediaminetetraacetic acid tetra-hydrazide, 1, 4 and 5, and 8-naphthoic acid tetra-hydrazide, can be mentioned. Moreover, you may be the poly hydrazide compound which uses as a monomer component the hydrazide compound which has a polymerization radical, for example, polyacrylic acid hydrazide can be mentioned.

[0018] As a compound containing the amino group or an imino group, Succin imide, a phthalimide, a dicyandiamide, a melamine, benzoguanamine, etc. can be mentioned.

[0019] As a derivative of a urea, ethylene urea, 1, and 3-dimethyl urea, thiourea, etc. can be mentioned.

[0020] Especially in the formaldehyde scavenger mentioned above, adipic acid dihydrazide [from viewpoints, such as the prehension effectiveness over the amount of the scavenger used,], Succin imide and phthalimide, ethylene urea, 1, and 3-dimethyl urea is desirable.

[0021] Moreover, it is desirable especially desirable to contain to the total weight of formaldehyde system thermosetting resin 3 % of the weight to 50% of the weight, and a formaldehyde scavenger is 5 % of the weight - 20 % of the weight. When higher [when lower than 3 % of the weight, the depressor effect of formaldehyde stripping is small, and] than 50 % of the weight, it is in the inclination for the reinforcement of the heat insulator made from an inorganic fiber and a water resisting property to become low. A formaldehyde scavenger may mix and use two or more sorts.

[0022] Furthermore, the heat insulator made from an inorganic fiber concerning this invention may also contain additives, such as a bulking agent and a pigment, if needed.

[0023] In addition, in using the compound (for example, ethylene urea) which does not cause reactant lowering or decomposition with formaldehyde on the hardening conditions (especially curing temperature) of a binder as a formaldehyde scavenger, after mixing a binder and a formaldehyde scavenger and adding this mixture to an inorganic fiber, heat hardening of the felt made into the shape of a mat can be carried out, and the heat insulator made from an inorganic fiber can also be fabricated. In this case, although more [inside] scavengers than the surface section of a binder will exist, since a binder exists in the heat insulator front face made from an inorganic fiber in the shape of [very thin] film, a formaldehyde scavenger is considered that the probability which exists in this film front face becomes large. Therefore, the formaldehyde in the binder film is certainly caught by the latest formaldehyde scavenger. Moreover, even if not caught, possibility of contacting the formaldehyde scavenger which exists in the front face of other binder film is high, and can stop very low stripping of the formaldehyde from the heat insulator made from an inorganic fiber.

[0024]

[Example] The inorganic fiber heat insulator of examples 1-11 and the examples 1-4 of a comparison was produced by spraying a formaldehyde scavenger on the mat (curing temperature of resin: 210-270 degrees C) produced using urea denaturation phenol resin according to the technique of producing the conventional heat insulator made from an inorganic fiber with the addition of a table 1. In addition, in the formaldehyde scavenger in a table 1, a "water solution" means the fuel spray by the formaldehyde scavenger water solution, and "powder" means the fuel spray which made the formaldehyde scavenger aerosol. Moreover, the numeric value of an addition expresses the content of the formaldehyde scavenger to formaldehyde system thermosetting resin with a percentage.

[0025] It is JIS about measurement of the amount of formaldehyde stripping of the heat insulator made from an inorganic fiber produced as mentioned above. A It carried out according to 5908. In addition, stripping temperature was made into 25 degrees C. A result is shown in a table 1. Moreover, the amount B of formaldehyde stripping in case the rate of reduction in a table does not add a rate [of reduction] [%] = $100 \times (A - B) / A$ scavenger [mg/L]: It computed in the amount of formaldehyde stripping at the time of adding a scavenger [mg/L].

[0026]

[A table 1]

表 1

実施例 および 比較例	ホルムアルデヒド捕捉剤			ホルムアルデヒド		吸水による 強度低下率 (%)
	種類	噴霧形態	添加量 (%)	放散量 (mg/L)	低減率 (%)	
比較例 1	なし		0.0	0.20	0	31
実施例 1	エチレン尿素	水溶液	7.0	0.07	65	30
実施例 2			15.0	0.05	75	32
比較例 2			60.0	0.05	75	43
実施例 3	アジピン酸 ジヒドロリジド	水溶液	5.0	0.06	71	30
実施例 4			7.0	0.03	86	28
実施例 5		粉末	7.5	0.05	76	31
実施例 6		水溶液	15.0	0.02	88	29
実施例 7			25.0	0.05	76	35
実施例 8			50.0	0.04	78	36
比較例 3			2.0	0.19	5	30
比較例 4			60.0	0.02	88	44
実施例 9	1, 3-ジメチル尿素	水溶液	15.0	0.12	40	40
実施例 10	サクシンイミド	水溶液	15.0	0.08	59	35
実施例 11	フタルイミド	水溶液	15.0	0.11	44	34

[0027] As shown in a table 1, the amount of stripping of the formaldehyde from the heat insulator made from an inorganic fiber of the examples 1-11 which sprayed the formaldehyde scavenger became few things compared with the heat insulator made from an inorganic fiber of the example 1 of a comparison which did not spray a formaldehyde scavenger. Moreover, in the example included in the range whose addition of a formaldehyde scavenger is 3 % of the weight - 50 % of the weight, as compared with the heat insulator made from an inorganic fiber of the examples 2, 3, and 4 of a comparison with which the addition of a formaldehyde scavenger exceeds less than 3% or 50 % of the weight, the value was comparable as the case where a formaldehyde scavenger is not added, and showed the high water resisting property also in the decreasing rate on the strength by water absorption.

[0028] Moreover, the mixture which added urea denaturation phenol resin and an ethylene urea was sprayed at the time of drafts making of the heat insulator made from an inorganic fiber, and the heat insulator made from an inorganic fiber was produced (examples 12 and 13). It measured like the approach which described above the amount of formaldehyde stripping of the heat insulator made from an inorganic fiber. A result is shown in a table 2.

[0029]

[A table 2]

表 2

実施例 および 比較例	ホルムアルデヒド捕捉剤		ホルムアルデヒド		吸水による 強度低下率 (%)
	種類	添加量 (%)	放散量 (mg/L)	低減率 (%)	
比較例 1	なし	0.0	0.20	0	31
実施例 12	エチレン尿素	7.0	0.12	40	32
実施例 13		10.0	0.10	50	32
比較例 5		60.0	0.11	45	60

[0030] As shown in a table 2, the amount of stripping of the formaldehyde from the heat insulator made from an inorganic fiber of examples 12 and 13 became few things like examples 1-11. Moreover, in the example included in the range whose addition of a formaldehyde scavenger is 3 % of the weight - 50 % of the weight, as compared with the heat insulator made from an inorganic fiber of the example 5 of a comparison with which the addition of a formaldehyde scavenger exceeds 50 % of the weight, the value was comparable as the case where a formaldehyde scavenger is not added, and showed the high water resisting property also in the decreasing rate on the strength by water absorption.

[0031]

[Effect of the Invention] According to the heat insulator made from an inorganic fiber concerning this invention, there is little stripping of formaldehyde and the heat insulator made from an inorganic fiber which maintained the water resisting property is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-178805

(P2001-178805A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 L 9/01	C F B	A 6 1 L 9/01	K 2 E 0 0 1
C 0 8 J 5/04		C 0 8 J 5/04	C F B 4 C 0 8 0
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	4 F 0 7 2
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06	4 G 0 6 6
E 0 4 B 1/80		E 0 4 B 1/80	U 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-370212

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 中川 茂

神奈川県横浜市瀬谷区橋戸3-9-57

(72) 発明者 佐伯 尚彦

静岡県浜松市上島5-8-10 202号

(72) 発明者 嶋崎 昌俊

静岡県浜松市上島5-5-7 106号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機繊維製断熱材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ホルムアルデヒドの放散が少なく、かつ耐水性を従来品と同様に維持した無機繊維製断熱材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状としたフェルトを加熱硬化させた後に、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤を添加して機織繊維断熱材を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状に成形した無機繊維製断熱材において、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤が添加されたことを特徴とする無機繊維製断熱材。

【請求項2】 前記ホルムアルデヒド捕捉剤が前記ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂に対して3重量%～50重量%添加されたことを特徴とする無機繊維製断熱材。

【請求項3】 前記ホルムアルデヒド捕捉剤が、ヒドラジド化合物、アミノ基もしくはイミノ基を含む化合物または尿素の誘導体の少なくとも1種類からなることを特徴とする請求項1または2に記載の無機繊維製断熱材。

【請求項4】 前記ホルムアルデヒド捕捉剤が、エチレン尿素、アジピン酸ジヒドラジド、1,3-ジメチル尿素、サクシンイミドまたはフタルイミドの少なくとも1種類からなることを特徴とする請求項1または2に記載の無機繊維製断熱材。

【請求項5】 無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状としたフェルトを加熱硬化させた後に、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤を添加することを特徴とする無機繊維製断熱材の製造方法。

【請求項6】 前記ホルムアルデヒド捕捉剤として、ヒドラジド化合物、アミノ基もしくはイミノ基を含む化合物または尿素の誘導体の少なくとも1種類を使用することを特徴とする請求項5に記載の無機繊維製断熱材の製造方法。

【請求項7】 前記ホルムアルデヒド捕捉剤として、エチレン尿素、アジピン酸ジヒドラジド、アセトアミド、1,3-ジメチル尿素、サクシンイミドまたはフタルイミドの少なくとも1種類を使用することを特徴とする請求項5に記載の無機繊維製断熱材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無機繊維製断熱材およびその製造方法に関し、より具体的にはホルムアルデヒドの放散が低い無機繊維製断熱材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】建築物の断熱材や工場配管等の保温材として、断熱・保温効果の高いガラスウールやロックウール等からなる無機繊維製断熱材が幅広く使用されている。そして、無機繊維製断熱材を成形加工するためのバインダーとして、フェノール樹脂等のホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を用いて、無機繊維製断熱材を製造する方法が一般的である。このようなフェノール樹脂は、通常、アルカリ下でフェノールとホルムアルデヒドとを反応させ、これを加熱して硬化させることにより、不溶不

融性の3次元網状樹脂として得られる。しかしながら、一般に、初期の製造段階でホルムアルデヒドを過剰に必要とするため、樹脂硬化後においても未反応のホルムアルデヒドが残留するほか、硬化中の縮合反応においてもホルムアルデヒドが生じることがある。また、硬化終了後にも湿気等による加水分解によりホルムアルデヒドが生じることもあり、これらのホルムアルデヒドが断熱材表面から放出され、ホルマリン臭として生活環境、作業環境を悪化させるという問題があった。

【0003】そのため、ホルムアルデヒドを用いずに合成される樹脂を添加する無機繊維製断熱材も提案されているが、その数は少なく、あっても価格、特性を満足するものはない。例えば、フラン樹脂やウレタン樹脂等の常温硬化性樹脂を無機繊維系断熱材に添加する方法が特開平6-136141号公報に開示されているが、一般的に硬化用触媒を用いないと十分な硬化性能が得られにくい場合が多く、価格もフェノール樹脂より高価である。また、アクリル樹脂やポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂を用いる場合は、得られる無機繊維製断熱材の強度、耐水性が低く実用性に欠ける傾向がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を鑑みて成されたものであり、その目的は、ホルムアルデヒドの放散が少なく、かつ耐水性を従来品と同様に維持した無機繊維製断熱材およびその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状に成形した無機繊維製断熱材に、ホルムアルデヒド捕捉剤を添加することにより、無機繊維製断熱材からのホルムアルデヒドの放散を抑制し、かつ無機繊維製断熱材の耐水性を維持できることを見いだした。すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。

【0006】本発明に係る無機繊維製断熱材は、無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状に成形した無機繊維製断熱材において、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤が添加されたことを特徴とする。従って、従来の一般的な無機繊維製断熱材と同様にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂をバインダーに用いて成形したことにより、無機繊維製断熱材の耐水性は従来と同等に維持されるとともに、ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂中のホルムアルデヒドがホルムアルデヒド捕捉剤に捕捉されるので、耐水性を維持しつつ、ホルムアルデヒドの放散が少ない無機繊維製断熱材とすることができる。

【0007】また、本発明に係る無機繊維製断熱材の製造方法は、無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂

を主成分とするバインダーを添加してマット状としたフェルトを加熱硬化させた後に、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤を添加することを特徴とする。従って、従来と同様の方法により無機繊維製断熱材を作製し、これにホルムアルデヒド捕捉剤を塗布等の簡便な方法により添加するだけでよい。そのため、特別な装置や工程を要せず、製造コストの上昇を極力抑えつつ、耐水性が維持され、ホルムアルデヒドの放散が少ない無機繊維製断熱材が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る実施の形態を以下に示すが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、前記本発明の特徴とするところの範囲内で適宜変更できるものである。

【0009】本発明に係る無機繊維製断熱材は、無機繊維にホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーを添加してマット状としたフェルトを加熱硬化させた後に、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であるホルムアルデヒド捕捉剤を添加することによって得られる。ホルムアルデヒド捕捉剤の無機繊維製断熱材への添加方法は、水溶液を噴霧する方法、粉末をエアロゾルとして噴霧する方法、含浸法およびコーティング法等の公知の手法を任意に用いることができる。これにより、ホルムアルデヒド捕捉剤は無機繊維製断熱材の表層部に高密度に存在するものと考えられ、内部のホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂のホルムアルデヒドがホルムアルデヒド捕捉剤に効率良く捕捉されるので、無機繊維製断熱材からのホルムアルデヒドの放散を極めて少なくすることができる。

【0010】無機繊維としては、ガラスウールおよびロックウール等を好適に挙げることができる。しかしながら、無機繊維は用途に応じて任意に選択できるものであり、特に限定されない。

【0011】バインダーは、ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂を主成分とする。ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂の具体例としては、同系の樹脂の中で最も耐水性に優れたフェノール樹脂を好適に挙げることができる。フェノール樹脂は、フェノール、レゾルシノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類の少なくとも一種類と、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類の少なくとも一種類との縮合により、公知の合成方法に従って得られる。また、フェノール樹脂は、尿素等で変性されても良い。

【0012】また、バインダーは、必要に応じて、発水剤、難燃剤、防虫剤、防腐剤等の添加剤を含有することができる。

【0013】ホルムアルデヒド捕捉剤は、ホルムアルデヒドと反応して固定化可能な物質であれば特に限定されないが、ヒドラジド基、アミノ基またはイミノ基を含む化合物、および尿素の誘導体を好適に挙げることができ

る。

【0014】ヒドラジド基を含む化合物としては、1つのヒドラジド基を有するモノヒドラジド化合物、2つのヒドラジド基を有するジヒドラジド化合物、3つ以上のヒドラジド基を有する多価ヒドラジド化合物等を挙げることができる。

【0015】モノヒドラジド化合物とは、例えば、 $RC(ONHNH_2)$ で表される化合物であり、Rとしては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基またはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また、これらのアルキル基およびアリール基の水素原子は、水酸基またはハロゲン原子等で置換されても良く、またアリール基においては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基などのアルキル基を置換基として有するものでも構わない。このようなモノヒドラジド化合物の具体例としては、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、*p*-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド等を挙げることができる。

【0016】ジヒドラジド化合物とは、例えば、 $H_2NHN-X-NHNH_2$ (Xは、 $-CO-$ または $-CO-Y-CO-$ を示す)で表される化合物であり、Yとしては、前記したRで示される基の水素原子を結合手に代えることにより2価の基としたものを好適に挙げることができる。すなわち、Yの具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等のアルキレン基またはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基を挙げることができる。また、これらのアルキレン基およびアリーレン基の水素原子は、水酸基またはハロゲン原子等で置換されても良く、またアリーレン基においては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基などのアルキル基を置換基として有するものでも構わない。このようなジヒドラジド化合物の具体例としては、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド等を挙げることができる。

【0017】また、多価ヒドラジド化合物としては、クエン酸トリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド等のトリヒドラジド化合物、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等のテトラヒドラジドを挙げること

ができる。また重合基を有するヒドラジド化合物をモノマー成分とするポリヒドラジド化合物であっても良く、例えば、ポリアクリル酸ヒドラジドを挙げることができる。

【0018】アミノ基またはイミノ基を含む化合物としては、サクシンイミド、フタルイミド、ジシアンジアミド、メラミンおよびベンゾグアナミン等を挙げることができる。

【0019】尿素の誘導体としては、エチレン尿素、1, 3-ジメチル尿素およびチオ尿素等を挙げることができる。 10

【0020】上記に挙げたホルムアルデヒド捕捉剤の中では、特に捕捉剤使用量に対する捕捉効果等の観点から、アジピン酸ジヒドラジド、サクシンイミドおよびフタルイミド、エチレン尿素、1, 3-ジメチル尿素が好ましい。

【0021】また、ホルムアルデヒド捕捉剤は、ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂の全重量に対して3重量%～50重量%含有されるのが好ましく、特に好ましくは5重量%～20重量%である。3重量%より低いとホルムアルデヒド放散の抑制効果が小さく、50重量%より高いと無機繊維製断熱材の強度および耐水性が低くなる傾向にある。ホルムアルデヒド捕捉剤は、複数種を混合して使用してもよい。 20

【0022】さらに、本発明に係る無機繊維製断熱材は、必要に応じて、充填剤、顔料等の添加剤を含んでも良い。

【0023】なお、ホルムアルデヒド捕捉剤として、バインダーの硬化条件（特に、硬化温度）でホルムアルデヒドとの反応性の低下や分解を引き起こさない化合物（例えばエチレン尿素）を使用する場合には、バインダーとホルムアルデヒド捕捉剤とを混合し、この混合物を無機繊維に添加した後、マット状としたフェルトを加熱 30

硬化して無機繊維製断熱材を成形することもできる。この場合、捕捉剤はバインダーの表層部よりも内部に多く存在する事になるが、バインダーは、無機繊維製断熱材表面に、非常に薄い膜状に存在するため、ホルムアルデヒド捕捉剤はこの膜表面に存在する確率が大きくなるものと考えられる。従って、バインダー膜中のホルムアルデヒドは直近のホルムアルデヒド捕捉剤により確実に捕捉される。また、仮に捕捉されなかったとしても、他のバインダー膜の表面に存在するホルムアルデヒド捕捉剤と接触する可能性が高く、無機繊維製断熱材からのホルムアルデヒドの放散を極めて低く抑えることができる。

【0024】

【実施例】従来の無機繊維製断熱材を作製する手法に従い尿素変性フェノール樹脂を用いて作製したマット（樹脂の硬化温度：210～270℃）に、ホルムアルデヒド捕捉剤を表1の添加量で噴霧することにより、実施例1～11および比較例1～4の無機繊維断熱材を作製した。なお、表1中のホルムアルデヒド捕捉剤において、“水溶液”とはホルムアルデヒド捕捉剤水溶液による噴霧を意味し、“粉末”とはホルムアルデヒド捕捉剤をエアロゾルとした噴霧を意味する。また、添加量の数値は、ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂に対するホルムアルデヒド捕捉剤の含有量を百分率で表したものである。

【0025】以上のようにして作製した無機繊維製断熱材のホルムアルデヒド放散量の測定をJIS A 5908に準じて行った。尚、放散温度は25℃とした。表1に結果を示す。また、表中の低減率は低減率[%] = $100 \times (A - B) / A$: 捕捉剤を添加しない場合のホルムアルデヒド放散量 [mq/L] B : 捕捉剤を添加した場合のホルムアルデヒド放散量 [mq/L] で算出した。

【0026】

【表1】

表1

実施例 および 比較例	ホルムアルデヒド捕捉剤			ホルムアルデヒド		吸水による 強度低下率 (%)
	種類	噴霧形態	添加量 (%)	放散量 (mg/L)	低減率 (%)	
比較例1	なし		0.0	0.20	0	31
実施例1	エチレン尿素	水溶液	7.0	0.07	65	30
実施例2			15.0	0.05	75	32
比較例2			60.0	0.05	75	43
実施例3	アジピン酸 ジヒドロリド	水溶液	5.0	0.06	71	30
実施例4			7.0	0.03	86	28
実施例5		粉末	7.5	0.05	76	31
実施例6			15.0	0.02	88	29
実施例7		水溶液	25.0	0.05	76	35
実施例8			50.0	0.04	78	36
比較例3			2.0	0.19	5	30
比較例4			60.0	0.02	88	44
実施例9	1, 3-ジメチル尿素	水溶液	15.0	0.12	40	40
実施例10	サクシニミド	水溶液	15.0	0.08	59	35
実施例11	フタルイミド	水溶液	15.0	0.11	44	34

【0027】表1に示すように、ホルムアルデヒド捕捉剤を噴霧した実施例1～11の無機繊維製断熱材からのホルムアルデヒドの放散量は、ホルムアルデヒド捕捉剤を噴霧しなかった比較例1の無機繊維製断熱材と比べて少ないものとなった。また、吸水による強度低下率においても、ホルムアルデヒド捕捉剤の添加量が3重量%～50重量%の範囲に入る実施例においては、ホルムアルデヒド捕捉剤の添加量が3%未満または50重量%を超える比較例2、3及び4の無機繊維製断熱材と比較して、その値はホルムアルデヒド捕捉剤を添加しない場合*

表2

実施例 および 比較例	ホルムアルデヒド捕捉剤		ホルムアルデヒド		吸水による 強度低下率 (%)
	種類	添加量 (%)	放散量 (mg/L)	低減率 (%)	
比較例1	なし	0.0	0.20	0	31
実施例12	エチレン尿素	7.0	0.12	40	32
実施例13		10.0	0.10	50	32
比較例5		60.0	0.11	45	60

【0030】表2に示すように、実施例12および13の無機繊維製断熱材からのホルムアルデヒドの放散量は、実施例1～11と同様に少ないものとなった。ま

*と同程度で、高い耐水性を示した。

【0028】また、尿素変性フェノール樹脂とエチレン尿素とを添加した混合物を、無機繊維製断熱材の製綿時に噴霧して無機繊維製断熱材を作製した（実施例12および13）。無機繊維製断熱材のホルムアルデヒド放散量を前記した方法と同様に測定した。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

た、吸水による強度低下率においても、ホルムアルデヒド捕捉剤の添加量が3重量%～50重量%の範囲に入る実施例においては、ホルムアルデヒド捕捉剤の添加量が

50重量%を超える比較例5の無機繊維製断熱材と比較して、その値はホルムアルデヒド捕捉剤を添加しない場合と同程度で、高い耐水性を示した。

【0031】

*

*【発明の効果】本発明に係る無機繊維製断熱材によれば、ホルムアルデヒドの放散が少なく、かつ耐水性を維持した無機繊維製断熱材が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード (参考)

E 0 4 B 1/92

E 0 4 B 1/92

// B 0 1 J 20/22

B 0 1 J 20/22

A

F ターム (参考) 2E001 DE01 DH13 DH25 GA07 GA28

GA29 GA47 GA85 HA32 HA33

HD11

4C080 AA06 BB02 BB04 CC02 CC12

HH05 JJ03 KK08 LL03 MM18

NN01

4F072 AA04 AA07 AB08 AB09 AD13

AE14 AF16 AF27 AF28 AF29

AF31 AL17

4G066 AA71C AA72C AB09B AC25D

CA52 FA12 FA15 FA21

4J002 CC041 CC051 CC071 DJ027

DL007 EQ026 ER026 ET006

ET016 EU026 EU186 EV126

FA047 FD010 FD090 FD130

FD180 FD206 GL00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.